## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-122209

(43)Date of publication of application: 28.04.2000

(51)Int.CI.

G03C G03C 1/00 G03C 1/047 603C 7/00 603C 7/388 603C 7/392 G03C 7/407

(21)Application number: 10-289399

(22)Date of filing:

12.10.1998

(71)Applicant: KONICA CORP

(72)Inventor: HIYAMA KUNIMASA

**KUBODERA MITSUHIRO** 

**MURAI KAZUHIRO** 

# (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL, AND IMAGE FORMING METHOD

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silver halide photographic sensitive material having high image quality and low fog even after preservation at a high temperature in the raw state by incorporating a specified water-soluble compound into one bluesensitive silver halide emulsion layer.

SOLUTION: The silver halide photographic sensitive material has photographic constituent layers including one blue-sensitive silver halide emulsion layer, one green-sensitive silver halide emulsion layer and one red-sensitive silver halide emulsion layer on the substrate. The total amount of gelatin contained in the photographic constituent layers on the emulsion layer coated side of the substrate is 4.0-7.2 g/m2. The total amount of oil-soluble photographic components contained in the blue-sensitive silver halide emulsion layer is 0.40-0.90 g/m2 and a water-soluble compound of the formula is contained in the blue-sensitive silver halide emulsion layer by 5 × 10-4-2 × 10-2 mol per 1 mol silver. In the formula, Ar is phenyl, naphthyl or cyclohexyl, R1 is H, an alkyl, alkoxy or the like substitutable on Ar and M is an alkali metal or ammonium.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

### (19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2000-122209 (P2000-122209A)

(43)公開日 平成12年4月28日(2000.4.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号		FΙ				テーマコート*(参考)
G03C	1/34			G 0 3	C 1/34			2H016
	1/00				1/00		В	2H023
	1/047				1/047			
	7/00	5 2 0			7/00		520	
	7/388				7/388			
			審查請求	未請求	請求項の数16	OL	(全 30 頁)	最終頁に続く

(21)出顧番号	特膜平10-289399	(71)出蹟人	000001270
			コニカ株式会社
(22)出顧日	平成10年10月12日(1998.10.12)		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
		(72)発明者	
			神奈川県小田原市堀ノ内28番コニカ株式会
			社内
		(72)発明者	
		(1-),	神奈川県小田原市堀ノ内28番地コニカ株式
			会社内
		(72)発明者	
		(14)光明有	1071
			神奈川県小田原市堀ノ内28番地コニカ株式
			会社内

## (54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料および画像形成方法

## (57)【要約】 (修正有)

【課題】 生試料を高温保存しても高画質でカブリの低い画像が得られ、迅速処理においても充分な発色濃度と高画質が安定して得られるハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法の提供。

【解決手段】 反射支持体上に1層の背感性ハロゲン化銀乳剤層、1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層中に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、背感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下であり、かつ青感性ハロゲン化銀乳剤層の1層に下記一般式Iで表される水溶性化合物の1種を含有することを特徴とする。

最終頁に続く

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反射支持体上に少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層中に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m³以上7.2g/m³以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m³以上0.90g/m³以下であり、かつ前記青感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式Iで表される水溶性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

#### 一般式I

[式中、Arはフェニル基、ナフチル基、またはシクロ 20 ヘキシル基を表し、RiはArに置換可能な、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基を表し、Mはアルカリ金属原子、またはアンモニウム基を表す。]

【請求項2】 前記一般式 I で表される化合物の含有量がハロゲン化銀 I モル当たり 5×10-1モル以上2×10-1モル以下であることを特徴とする請求項 I に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 反射支持体上に少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層中に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m³以上7.2g/m³以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成分の総量が0.40g/m³以上0.90g/m³以下であり、かつ前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるイエロー発色カプラーの分子量が700以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】 反射支持体上に少なくとも1層の青感性 ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン 化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀 乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材 料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対 してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層中 に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m³以上 7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下でありかつ、支持体に最も近い側にハロゲン化銀乳剤を含有しない写真構成層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項5】 少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下である写真構成層が、表面プラズマ処理を施された支持体上に塗布せしめられることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】 少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下である写真構成層が、20μm以上500μm以下の厚さのゼラチン下引処理を施された支持体上に塗布せしめられることを特徴とするハロゲン化銀写真感30 光材料。

【請求項7】 少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.

90g/m³以下である写真構成層が、25μm以上1 00μm以下のポリエチレンによりラミネートされた原 紙支持体上に塗布せしめられることを特徴とするハロゲ ン化銀写真感光材料。

【請求項8】 反射支持体上に少なくとも1層の青感性 ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン 化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀 乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材 料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対 してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に 50 含まれるゼラチンの絵塗設量が4.0g/m<sup>1</sup>以上7. 2 g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層 に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下であり、かつ前記青感性ハロゲン化銀乳剤層よりも支持体から遠い層に含有される水中油滴分散物の油溶性成分の屈折率が1.48以上1.58以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項9】 反射支持体上に少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成方法において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下であるハロゲン化銀写真感光材料を、1 画素あたりの露光時間が10-1秒以下である走査露光をし、次いで、発色現像することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の画像20形成方法。

【請求項10】 反射支持体上に少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が30・40g/m²以上0・90g/m²以下であるハロゲン化銀写真感光材料を、露光後、発色現像処理の時間が30秒以下の発色現像処理を施すことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【請求項11】 反射支持体上に少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法において、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成成分 40の重量比が0.70以下であるハロゲン化銀写真感光材料を、露光後、感光材料に処理液を塗布することによって発色現像処理を施すことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【請求項12】 反射支持体上に少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層をおび少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法において、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成成分 50

の重量比が0.70以下であるハロゲン化銀写真感光材料を、露光後、発色現像浴槽の厚さが該ハロゲン化銀写真感光材料の厚さの100倍以下である処理装置を用いて処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【請求項13】 反射支持体上に少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法において、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成成分の重量比が0.70以下であるハロゲン化銀写真感光材料を、露光後に40℃以上60℃以下まで加温した後に発色現像処理を施すことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【請求項14】 青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成成分の重量比が0.70以上であるととを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

1 【請求項15】 青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成成分の重量比が0.7 0以上であることを特徴とする請求項9~10のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【請求項16】 ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下であることを特徴とする請求項11~13のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀写真感光材料(以下、単に感光材料とも云う)および画像形成方法に関し、特に生試料の保存性に優れ、迅速な処理においても高画質が安定して得られる、直接観賞用のブリント材料に好適なハロゲン化銀写真感光材料および画像形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料、特にハロゲン化銀カラー写真感光材料は、高感度であること、階調性に優れていることから今日非常に多く用いられている。

【0003】近年、当業界においては、ユーザーに対するサービス向上の一環として、又、生産性効率の向上の 手段として、迅速に処理できる高画質な感光材料が望まれている。

【0004】上記迅速処理を実現するために、感光材料

および処理液の2面から様々な研究がなされている。発 色現像処理については、高温化、高pH化、発色現像主 葉の高濃度化等が試みられており、更には現像促進剤等 の添加剤を加えることも知られている。現像促進剤とし ては、英国特許811,185号に記載の1-フェニル -3-ピラゾリドン、米国特許第2,417,514号 に記載のN-メチル-p-アミノフェノール、特開昭5 0-15554号に記載のN,N,N´,N´ーテトラ メチル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

5

【0005】しかしながら、これらの方法では充分な迅 10 速性が達成されず、カブリの上昇など性能劣化を伴うことが多い。

【0006】他方、感光材料に使用するハロゲン化銀乳剤の形状、大きさ及び組成が現像速度などに大きな影響を及ぼすことが知られており、特にハロゲン組成の影響は大きく、高塩化銀乳剤を用いたとき、著しく高い現像速度を示すことが判っている。

【0007】しかし、上記のような迅速処理を行った場合、ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層がマゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層と比較して発色性に劣ることから充分な最大濃度を与えず、特に高濃度部でのカラーバランスが崩れやすいという問題が生じている。

【0008】上記のような問題は感光材料に含まれるゼラチンの量を減らすことにより改良することが可能であるが、この場合、感光材料の生試料を長期間保存したり高温雰囲気下に晒したりしたときにイエローカブリが生じることが判明した。又、ゼラチンの減量によりバインダーとしての機能が低下し、生試料を高温化で保存した 30後に得られるプリント画像に色濁りを生じさせて色再現性を著しく低下させる問題が生じた。

【0009】また、生産性を向上させることに加え、デジタル処理を可能にするためにレーザー露光装置が実用化されてきている。レーザー露光は極めて強い光で短時間で行われるが、この様に強い光を当てて露光した場合でも優れた発色性を有することが写真感光材料に要求されてきているが、従来の技術では未だ不充分である。

【0010】更に、近年の環境適性向上の要望に対しては、感光材料を処理する際に必要な処理液量を減少させ 40 るための検討が種々行われているが、この様な処理を施しても高画質性能が安定に維持できるハロゲン化銀写真感光材料および画像形成方法が望まれている。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1 の目的は、感光材料を生試料のまま高温で保存しても高 画質でカブリの低いハロゲン化銀写真感光材料および画 像形成方法を提供することにある。

【0012】本発明の第2の目的は、迅速処理において も常に充分な発色濃度と高画質が安定して得られるハロ 50 ゲン化銀写真感光材料および画像形成方法を提供するC とにある。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明を上記目的は以下 のハロゲン化銀写真感光材料および画像形成方法によっ て達成された。

【0014】(1) 反射支持体上に少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下であり、かつ前記青感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式Iで表される水溶性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

[0015]

【化2】

#### 一般式1



【0016】 [式中、Arはフェニル基、ナフチル基、またはシクロヘキシル基を表し、RiはArに置換可能な、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基を表し、Mはアルカリ金属原子、またはアンモニウム基を表す。]

(2) 前記一般式 I で表される化合物の含有量が銀 1 モル当たり  $5 \times 1$   $0^{-4}$  モル以上  $2 \times 1$   $0^{-4}$  モル以下である ことを特徴とする前記 (1) に記載のハロゲン化銀写真 感光材料。

【0017】(3) 反射支持体上に少なくとも1層の情感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m³以上7.2g/m³以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m³以上0.90g/m²以下であり、かつ前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m³以上0.90g/m²以下であり、かつ前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含有されるイエロー発色カブラーの分子量が700以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0018】(4)反射支持体上に少なくとも1層の青

感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m³以上7.2g/m³以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m³以上0.90g/m²以下でありかつ、支持体に最も近い側にハロゲン化銀乳剤を含有しない写真構成層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

7

【0019】(5)少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層 および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下である写真構成層が、表面プラズマ処理を施された支持体上に塗布せしめられることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0020】(6)少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下である写真構成層が、20μm以上5.00μm以下の厚さのゼラチン下引処理を施された支持体上に塗布せしめられることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0021】(7)少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に40おいて、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下である写真構成層が、25μm以上100μm以下のポリエチレンによりラミネートされた原紙支持体上に塗布せしめられることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0022】(8) 反射支持体上に少なくとも1層の青 50

感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下であり、かつ前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下であり、かつ前記青感性ハロゲン化銀乳剤層よりも支持体から違い層に含有される水中油滴分散物の油溶性成分の屈折率が1.48以上1.58以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0023】(9) 反射支持体上に少なくとも1層の背感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m'以上7.2g/m'以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m'以上0.90g/m'以下であるハロゲン化銀写真感光材料を、1画素あたりの露光時間が10-1秒以下である走査露光をし、次いで、発色現像することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【0024】(10) 反射支持体上に少なくとも1層の 青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハ ロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真 感光材料の画像形成方法において、該ハロゲン化銀写真 感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が 4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり 前記賣威

4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下であるハロゲン化銀写真感光材料を、露光後、発色現像処理の時間が30秒以下の発色現像処理を施すことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【0025】(11)反射支持体上に少なくとも1層の 青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハ ロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真 感光材料の画像形成方法において、前記青感性ハロゲン 化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成 成分の重量比が0.70以下であるハロゲン化銀写真感 光材料を、露光後、感光材料に処理液を塗布することに よって発色現像処理を施すことを特徴とするハロゲン化 銀写真感光材料の画像形成方法。

【0026】(12)反射支持体上に少なくとも1層の

含有する部分は、ハロゲン化銀乳剤粒子にエビタキシー接合していても、いわゆるコア・シェル乳剤であってもよいし、完全な層を形成せず単に部分的に組成の異なる

領域が存在するだけであってもよい。また、組成は連続 的に変化してもよいし不連続に変化してもよい。臭化銀 が高濃度に存在する部分は、ハロゲン化銀粒子の表面の

10

結晶粒子の頂点である事が特に好ましい。

【0034】本発明に係るハロゲン化銀乳剤を得るには 重金属イオンを含有させるのが有利である。このような 目的に用いることの出来る重金属イオンとしては、鉄、 イリジウム、白金、バラジウム、ニッケル、ロジウム、 オスミウム、ルテニウム、コバルト等の第8~10族金 属や、カドミウム、亜鉛、水銀などの第12族遷移金属 や、鉛、レニウム、モリブデン、タングステン、ガリウム、クロムの各イオンを挙げることができる。中でも 鉄、イリジウム、白金、ルテニウム、ガリウム、オスミ ウムの金属イオンが好ましい。

【0035】とれらの金属イオンは、塩や、錯塩の形で ハロゲン化銀乳剤に添加することが出来る。

【0036】前記重金属イオンが錯体を形成する場合には、その配位子またはイオンとしてはシアン化物イオン、チオシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、シアン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオン、硝酸イオン、カルボニル、アンモニア等を挙げることができる。中でも、シアン化物イオン、チオシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン等が好ましい。

【0037】本発明に係るハロゲン化銀乳剤に重金属イオンを含有させるためには、該重金属化合物をハロゲン化銀粒子の形成前、ハロゲン化銀粒子の形成中、ハロゲン化銀粒子の形成後の物理熟成中の各工程の任意の場所で添加すればよい。前述の条件を満たすハロゲン化銀乳剤を得るには、重金属化合物をハロゲン化物塩と一緒に溶解して粒子形成工程の全体或いは一部に亘って連続的に添加する事ができる。

【0038】前記重金属イオンをハロゲン化銀乳剤中に添加するときの量はハロゲン化銀1モル当り1×10<sup>-3</sup> モル以上、1×10<sup>-3</sup> モル以下がより好ましく、特に1×10<sup>-3</sup> モル以上5×10<sup>-3</sup> モル以下が好ましい。

【0039】本発明に係るハロゲン化銀粒子の形状は任意のものを用いることが出来る。好ましい一つの例は、(100)面を結晶表面として有する立方体である。また、米国特許第4,183,756号、同4,225,666号、特開昭55-26589号、特公昭55-42737号や、ザ・ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス(J. Photogr. Sci.)21、39(1973)等の文献に記載された方法等により、八面体、十四面体、十二面体等の形状を有する粒子をつくり、これを用いることもできる。さらに、双晶面を有する粒子を思いてもとい

青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法において、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成成分の重量比が0.70以下であるハロゲン化銀写真感光材料を、露光後、発色現像浴槽の厚さが該ハロゲン化銀写真感光材料の厚さの100倍以下である処理装置を用いて処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【0027】(13)反射支持体上に少なくとも1層の 青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1層の緑感性ハ ロゲン化銀乳剤層および少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真 感光材料の画像形成方法において、前記青感性ハロゲン 化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成 成分の重量比が0.70以下であるハロゲン化銀写真感 光材料を、露光後に40℃以上60℃以下まで加温した 後に発色現像処理を施すことを特徴とするハロゲン化銀 写真感光材料の画像形成方法。

【0028】(14) 青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成成分の重量比が 0.70以上であることを特徴とする前記(1)~

(8)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0029】(15) 青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成成分の重量比が 0.70以上であることを特徴とする前記(9)~(10)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【0030】(16) ハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層に含まれるゼラチンの総塗設量が4.0g/m²以上7.2g/m²以下であり、青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれる油溶性写真構成成分の総量が0.40g/m²以上0.90g/m²以下であることを特徴とする前記(11)~(13)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法。

【0031】以下、本発明を詳細に説明する。

【0032】本発明に係るハロゲン化銀写真乳剤の組成 40 は、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃化銀等任意のハロゲン組成を有するものであってもよいが、塩化銀を95モル%以上含有する実質的に沃化銀を含有しない塩臭化銀が好ましい。迅速処理性、処理安定性からは、好ましくは97モル%以上、より好ましくは98~99.9モル%の塩化銀を含有するハロゲン化銀乳剤が好ましい。

【0033】本発明に係るハロゲン化銀乳剤には、臭化 り、八面体、十四面体、十二面銀を高濃度に含有する部分を有するハロゲン化銀乳剤が をつくり、これを用いることを特に好ましく用いられる。この場合、高濃度に臭化銀を 50 を有する粒子を用いてもよい。

【0040】本発明に係るハロゲン化銀粒子は、単一の形状からなる粒子が好ましく用いられるが、単分散のハロゲン化銀乳剤を二種以上同一層に添加する事が特に好ましい。ハロゲン化銀粒子の粒径は特に制限はないが、迅速処理性及び、感度など、他の写真性能などを考慮すると好ましくは、 $0.1\sim1.2\,\mu\,\mathrm{m}$ 、更に好ましくは  $0.2\sim1.0\,\mu\,\mathrm{m}$ の範囲である。

【0041】この粒径は、粒子の投影面積か直径近似値を使ってこれを測定することができる。粒子が実質的に均一形状である場合は、粒径分布は直径か投影面積とし 10 てかなり正確にこれを表すことができる。

【0042】本発明に係るハロゲン化銀粒子の粒径の分布は、好ましくは変動係数が0.22以下、更に好ましくは0.15以下の単分散ハロゲン化銀粒子であり、特に好ましくは変動係数0.15以下の単分散乳剤を2種以上同一層に添加する事である。とこで変動係数は粒径分布の広さを表す係数であり、次式によって定義される。

【0043】変動係数=S/R

(ことに、Sは粒径分布の標準偏差、Rは平均粒径を表 20 す。)

ことでいう粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合は その直径、また、立方体や球状以外の形状の粒子の場合 は、その投影像を同面積の円像に換算したときの直径を 表す。

【0044】ハロゲン化銀乳剤の調製装置、方法としては当業界において公知の種々の方法を用いることができる。

【0045】本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、酸性法、中性法、アンモニア法の何れで得られたものであってもよい。該粒子は一時に成長させたものであってもよいし、種粒子を作った後で成長させてもよい。種粒子を作る方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。

【0046】また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン化物塩を反応させる形式としては、順混合法、逆混合法、同時混合法、それらの組合せなど、いずれでもよいが、同時混合法で得られたものが好ましい。更に同時混合法の一形式として特開昭54-48521号等に記載されているpAgコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。

【0047】また、特開昭57-92523号、同57-92524号等に記載の反応母液中に配置された添加 装置から水溶性銀塩及び水溶性ハロゲン化物塩水溶液を 供給する装置、ドイツ公開特許2921164号等に記 載された水溶性銀塩及び水溶性ハロゲン化物塩水溶液を 連続的に濃度変化して添加する装置、特公昭56-50 1776号等に記載の反応器外に反応母液を取り出し、 限外濾過法で濃縮することによりハロゲン化銀粒子間の 距離を一定に保ちながら粒子形成を行なう装置などを用 50 いてもよい。

【0048】更に必要で有ればチオエーテル等のハロゲン化銀溶剤を用いてもよい。また、メルカプト基を有する化合物、含窒素ヘテロ環化合物または増感色素のような化合物をハロゲン化銀粒子の形成時、または、粒子形成終了の後に添加して用いてもよい。

【0049】本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、金化合物を用いる増感法、カルコゲン増感剤を用いる増感法を組み合わせて用いることが出来る。

【0050】本発明に係るハロゲン化銀乳剤に適用するカルコゲン増感剤としては、イオウ増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤などを用いることが出来るが、イオウ増感剤が好ましい。イオウ増感剤としてはチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、pートルエンチオスルホン酸塩、ローダニン、無機イオウ等が挙げられる。

【0051】イオウ増感剤の添加量としては、適用されるハロゲン化銀乳剤の種類や期待する効果の大きさなどにより変える事が好ましいが、ハロゲン化銀1モル当たり $5 \times 10^{-1}$ ° $\sim 5 \times 10^{-1}$ \*モルの範囲、好ましくは $5 \times 10^{-1}$ ° $\sim 3 \times 10^{-1}$ \*モルの範囲が好ましい。

【0052】金増感剤としては、塩化金酸、硫化金等の他各種の金錯体として添加することができる。用いられる配位子化合物としては、ジメチルローダニン、チオシアン酸、メルカプトテトラゾール、メルカプトトリアゾール等を挙げることができる。金化合物の使用量は、ハロゲン化銀乳剤の種類、使用する化合物の種類、熟成条件などによって一様ではないが、通常はハロゲン化銀1モル当たり1×10-8~1×10-4モルであることが好ましく、更に好ましくは1×10-8~1×10-5モルである。

【0053】本発明に係るハロゲン化銀乳剤の化学増感 法としては、還元増感法を用いてもよい。

【0054】本発明に係るハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀写真感光材料の調製工程中に生じるカブリを防止したり、保存中の性能変動を小さくしたり、現像時に生じるカブリを防止する目的で公知のカブリ防止剤、安定剤を用いることが出来る。こうした目的に用いることの出来る好ましい化合物の例として、特開平2-146036号7ページ下欄に記載された一般式(II)で表される化合物を挙げることができ、特に本発明の第1および2の発明においては下記一般式Iで表される化合物を用いるが、これらは単独で使用されても、本発明の他の化合物との併用でもまた本発明に入らない安定剤との併用であってもかまわない。

【0055】以下に、本発明の第1および2の発明に使用される下記一般式1で表される化合物について説明する。

[0056]

0 【化3】

40

一般式I

13

【0057】[式中、Arはフェニル基、ナフチル基、 またはシクロヘキシル基を表し、R,はArに置換可能 な、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ ル基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、ヒドロ キシル基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル 基、スルホンアミド基を表し、Mはアルカリ金属原子、 またはアンモニウム基を表す。] ―般式 I において、R 」で表されるアルキル基としては、例えばメチル基、エ チル基、ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基として は、例えばメトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、カ ルボキシル基もしくはスルホ基の塩としては、例えばナ トリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられ、アシルアミ ノ基としては、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルア ミノ基などが挙げられ、カルバモイル基としては、例え ばエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基など が挙げられ、スルホンアミド基としては、例えばメチル 20 スルホンアミド基、フェニルスルホンアミド基等が挙げ られる。上記アルキル基、アルコキシ基、アミノ基アシ ルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基等は更 に置換基を有していても良い。

【0058】以下に、一般式 I で表される化合物の具体 例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0059]

【化4】

I **– 1** 

N N SH

I-2

I-3

I-4

I-5

[0060] [化5]

30

I-6

I-7

1-8 N N 81

I-9

【0061】 これらの化合物は、その目的に応じて、ハロゲン化銀乳剤粒子の調製工程、化学増感工程、化学増感工程の終了時、塗布液調製工程などの工程で添加される。これらの化合物の存在下に化学増感を行う場合には、ハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル程度の量で好ましく用いられる。化学増感終了時に添加する場合には、ハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3}$  モル程度の量が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$  モルがより好ましい。塗布液調製工程において、ハロゲン化銀乳剤層に添加する場合には、ハロゲン化銀乳剤層に添加する場合には、ハロゲン化銀乳剤層に添加する場合には、なりまして、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3}$  モルがより好ましい。またハロゲン化銀乳剤層以外の層に添加する場合には、塗布被膜中の量が、 $1 \text{ m}^2$  当り $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3}$  モル程度の量が好ましい。

【0062】本発明の第1 および2の発明においては、一般式 I の化合物を青感性乳剤層に添加する。 青感性乳剤層への添加総量はハロゲン化銀1 モル当り  $1\times10^{-6}$  ~ $1\times10^{-1}$  モル程度の量が好ましく、更に好ましくは  $5\times10^{-4}$  ~ $2\times10^{-2}$  モル程度の量である。

【0063】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、イラジエーション防止やハレーション防止の目的で種々の波長域に吸収を有する染料を用いることができる。この目的で、公知の化合物をいずれも用いることが出来るが、特に可視域に吸収を有する染料としては、特開平3-251840号308ページに記載のAI-1~11 50

の染料および特開平6-3770号に記載の染料が好ましく用いられ、赤外線吸収染料としては、特開平1-280750号2ページ左下欄に記載の一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物が好ましい分光特性を有し、ハロゲン化銀写真乳剤の写真特性への影響もなる。

を有し、ハロゲン化銀写真乳剤の写真特性への影響もなく、また残色による汚染もなく好ましい。好ましい化合物の具体例として、同公報3ページ左下欄~5ページ左下欄に挙げられた例示化合物(1)~(45)を挙げることができる。

10 【0064】 これらの染料を添加する量として、鮮鋭性 を改良する目的には感光材料の未処理試料の680nm における分光反射濃度が0.7以上にする量が好まし く、さらには0.8以上にする事がより好ましい。

【0065】本発明の感光材料中に、蛍光増白剤を添加する事が白地性を改良でき好ましい。好ましく用いられる化合物としては、特開平2-232652号に記載の一般式IIで示される化合物が挙げられる。

【0066】本発明のハロゲン化銀写真感光材料をカラー写真感光材料として用いる場合には、イエローカプラ つ、マゼンタカプラー、シアンカプラーに組み合わせて 400~900nmの波長域の特定領域に分光増感されたハロゲン化銀乳剤を含む層を有する。該ハロゲン化銀乳剤は一種または、二種以上の増感色素を組み合わせて含有する。

【0067】本発明に係るハロゲン化銀乳剤に用いる分 光増感色素としては、公知の化合物をいずれも用いると とができるが、青感性増感色素としては、特開平3-2 51840号28ページに記載のBS-1~8を単独で または組み合わせて好ましく用いることができる。緑感 性増感色素としては、同公報28ページに記載のGS-1~5が好ましく用いられる。赤感性増感色素としては 同公報29ページに記載のRS-1~8が好ましく用い られる。また、半導体レーザーを用いるなどして赤外光 により画像露光を行う場合には、赤外感光性増感色素を 用いる必要があるが、赤外感光性増感色素としては、特 開平4-285950号6~8ページに記載のIRS-1~11の色素が好ましく用いられる。また、これらの 赤外、赤、緑、青感性増感色素に特開平4-28595 0号8~9ページに記載の強色増感剤SS-1~SS-9や特開平5-66515号15~17ページに記載の 化合物S-1~S-17を組み合わせて用いるのが好ま しい。

【0068】とれらの増感色素の添加時期としては、ハロゲン化銀粒子形成から化学増感終了までの任意の時期でよい。増感色素の添加方法としては、メタノール、エタノール、フッ素化アルコール、アセトン、ジメチルホルムアミド等の水混和性有機溶媒や水に溶解して溶液として添加してもよいし、固体分散物として添加してもよい。

50 【0069】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用い

ージ上欄に記載されているMC-8~MC-11は青から紫、赤に到る色の再現に優れ、さらにディテールの描

18

5れるカブラーとしては、発色現像主薬の酸化体とカップリング反応して340nmより長波長域に分光吸収極大波長を有するカップリング生成物を形成し得るいかなる化合物をも用いることが出来るが、特に代表的なものとしては、波長域350~500nmに分光吸収極大波長を有するイエロー色素形成カブラー、波長域500~600nmに分光吸収極大波長を有するマゼンタ色素形成カブラー、波長域600~750nmに分光吸収極大波長を有するシアン色素形成カプラーとして知られているものが代表的である。

写力にも優れており好ましい。
【0072】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に好ましく用いることのできるイエローカブラーとしては、特開平4-114154号3ページ右上欄に記載の一般式 [Y-1]で表されるカブラーを挙げることができる。具体的な化合物は、同公報3ページ左下欄以降にYC-1~YC-9として記載されているものを挙げることができる。中でも同公報の一般式 [Y-1]のRY1がアルコキシ基であるカブラーまたは特開平6-67388号に記載の一般式 [I]で示されるカブラーは好ましい色調の黄色を再現でき好ましい。このうち特に好ましい化合物例としては特開平4-114154号4ページ左下欄に記載されているYC-8、YC-9および特開平6-67388号13~14ページに記載のNo(1)

【0070】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に好ましく用いることのできるシアンカプラーとしては、特開平4-114154号5ページ左下欄に記載の一般式(C-I)、(C-II)で表されるカプラーを挙げることができる。具体的な化合物は、同公報5ページ右下欄~6ページ左下欄にCC-1~CC-9として記載されているものを挙げることができる。

~(47)で示される化合物を挙げることができる。さらに最も好ましい化合物は特開平4-81847号1ページおよび同公報11~17ページに記載の一般式[Y-1]で示される化合物である。また、本発明において生試料保存性の観点からイエローカブラーの分子量は小さいことが好ましく、本発明の第3の発明においてはイエローカブラーの分子量は700以下である。

【0071】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に好ましく用いることのできるマゼンタカプラーとしては、特開平4-114154号4ページ右上欄に記載の一般式 20 (M-I)、(M-II)で表されるカプラーを挙げることができる。具体的な化合物は、同公報4ページ左下欄~5ページ右上欄にMC-1~MC-11として記載されているものを挙げることができる。上記マゼンタカプラーのうちより好ましいのは、同公報4ページ右上欄に記載の一般式(M-I)で表されるカプラーであり、そのうち上記一般式(M-I)のRMが3級アルキル基であるカプラーが耐光性に優れ特に好ましい。同公報5ペ

【0073】分子量700以下のイエローカプラーの例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0074]

【化6】

[0075] 【化7]

[0077] [化9]

30

Y-14

[0079]

【0080】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用い られるカプラーやその他の有機化合物を添加するのに水 中油滴型乳化分散法を用いる場合には、通常、沸点15 0℃以上の水不溶性高沸点有機溶媒に、必要に応じて低 沸点及び/または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼ ラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を 用いて乳化分散する。分散手段としては、攪拌機、ホモ ジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、 超音波分散機等を用いることができる。分散後、または 分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れても よい。カプラーを溶解して分散するために用いることの 出来る高沸点有機溶媒としては、ジオクチルフタレー ト、ジイソデシルフタレート、ジブチルフタレート等の フタル酸エステル類、トリクレジルホスフェート、トリ オクチルホスフェート等のリン酸エステル類が好ましく 用いられる。また高沸点有機溶媒の誘電率としては3. 5~7.0である事が好ましい。また二種以上の高沸点 有機溶媒を併用することもできる。

【0081】また、高沸点有機溶媒を用いる方法に代えて、または高沸点有機溶媒と併用して、水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマー化合物を、必要に応じて低沸点及び/または水溶性有機溶媒に溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて種々の分散手段により乳化分散する方法をとることもできる。この時用いられる水不溶性で有機溶媒可溶性のポリマーとしては、ポリ(N-t-ブチルアクリルアミド)等を挙げることができる。

【0082】写真用添加剤の水中油滴分散を行った場合、油相として前記カブラー、高沸点有機溶媒、以下に説明する油溶性写真添加剤等が分配するが、これら油溶性写真構成成分の総量は、本発明の効果を達成するためには0.40g/m²以上0.90g/m²以下である。【0083】また、水中油滴分散を行うことによって、ゼラチン水溶液層と油相で光の屈折率差を生じるが、この差は小さい方がより好ましい。本発明の第8の発明で50は、青感性乳剤層よりも支持体から違い層に含有される

水中油滴分散物の油溶性成分の屈折率が1.48以上 1.58以下である。油溶性成分の屈折率は、カプラー やその他の油溶性化合物を酢酸エチルに任意の濃度で溶 解した後、アッペ屈折率計にて溶液の屈折率を測定し た。この溶液屈折率を3点以上の溶液濃度において測定 し、 濃度100%に外そうすることによって算出した。 【0084】写真用添加剤の分散や塗布時の表面張力調 整のため用いられる界面活性剤として好ましい化合物と しては、1分子中に炭素数8~30の疎水性基とスルホ ン酸基またはその塩を含有するものが挙げられる。具体 10 的には特開昭64-26854号に記載のA-1~A-11が挙げられる。またアルキル基に弗素原子を置換し た界面活性剤も好ましく用いられる。これらの分散液は 通常ハロゲン化銀乳剤を含有する塗布液に添加される が、分散後塗布液に添加されるまでの時間、および塗布 液に添加後塗布までの時間は短いほうがよく各々10時 間以内が好ましく、3時間以内がより好ましく、更には 20分以内が最も好ましい。

【0085】上記各カブラーには、形成された色素画像の光、熱、湿度等による褪色を防止するため褪色防止剤 20を併用することが好ましい。特に好ましい化合物としては、特開平2-66541号3ページ記載の一般式IおよびIIで示されるフェニルエーテル系化合物、特開平3-174150号に記載の一般式IIIBで示されるフェノール系化合物特開平64-90445号に記載の一般式Aで示されるアミン系化合物、特開昭62-182741号に記載の一般式XII、XIII、XIV、XVで示される金属錯体が特にマゼンタ色素用として好ましい。また特開平1-196049号に記載の一般式 I′で示される化合物および特開平5-11417号に記載の一般式IIで 30示される化合物が特にイエロー、シアン色素用として好ましい。

【0086】発色色素の吸収波長をシフトさせる目的で、特開平4-114154号9ページ左下欄に記載の化合物(d-11)、同公報10ページ左下欄に記載の化合物(A'-1)等の化合物を用いることができる。また、これ以外にも米国特許第4,774,187号に記載の蛍光色素放出化合物を用いることも出来る。

【0087】本発明のハロゲン化銀感光材料には、現像主薬酸化体と反応する化合物を感光層と感光層の間の層 40 に添加して色濁りを防止したりまたハロゲン化銀乳剤層に添加してカブリ等を改良する事が好ましい。このための化合物としてはハイドロキノン誘導体が好ましく、さらに好ましくは2、5ージーtーオクチルハイドロキノンのようなジアルキルハイドロキノンである。特に好ましい化合物は特開平4-133056号に記載の一般式IIで示される化合物であり、同公報13~14ページ記載の化合物II-1~II-14および17ページ記載の化合物1が挙げられる。

【0088】本発明の感光材料中には紫外線吸収剤を添 50

加してスタチックカブリを防止したり色素画像の耐光性を改良する事が好ましい。好ましい紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール類が挙げられ、特に好ましい化合物としては特開平1-250944号に記載の一般式III-3で示される化合物、特開昭64-66646号に記載の一般式IIIで示される化合物、特開昭63-187240号に記載のUV-1L~UV-27L、特開平4-1633号に記載の一般式Iで示される化合物、特開平5-165144号に記載の一般式(I)、(II)で示される化合物が挙げられる。

【0089】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、バインダーとしてゼラチンを用いることが有利であるが、必要に応じて他のゼラチン、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトボリマー、ゼラチン以外のタンパク質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

【0090】本発明の第1~第10の発明のハロゲン化銀写真感光材料の支持体に対してハロゲン化銀乳剤層が塗設された側の写真構成層中に含まれるゼラチンの総塗設量は4.0g/m³以上7.2g/m³以下であり、同様に第11~第13の発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、好ましくは4.0g/m³以上7.2g/m³以下である。

【0091】本発明の第11~第13の発明のハロゲン化銀写真感光材料の青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるゼラチンに対する油溶性写真構成成分の重量比は0.70以下である。同様に、第1~第10の発明においては好ましくは0.70以下、さらに好ましくは0.68以下である。なお、ここでいう青感性層の油溶性写真構成成分とは、カプラー、画像安定化剤、ステイン防止剤、紫外線吸収剤等の油溶性化合物の総和のことである。

【0092】これらバインダーの硬膜剤としては、ビニ ルスルホン型硬膜剤やクロロトリアジン型硬膜剤を単独 または併用して使用する事が好ましい。具体的には特開 昭61-249054号、同61-245153号に記 載の化合物を使用する事が好ましい。また写真性能や画 像保存性に悪影響するカビや細菌の繁殖を防ぐためコロ イド層中に特開平3-157646号に記載のような防 腐剤および抗カビ剤を添加する事が好ましい。また感光 材料または処理後の試料の表面の物性を改良するため保 護層に特開平6-118543号や同2-73250号 に記載の滑り剤やマット剤を添加する事が好ましい。 【0093】本発明の第4の発明はハロゲン化銀写真感 光材料の支持体側に最も近い側にハロゲン化銀乳剤を含 有しない写真構成層を含有している。この写真構成層の 総ゼラチンは0.01~1.0g/m'が好ましく、更 には0.03~0.8g/m'であることが好ましい。

この写真構成層には、ラテックス、オイル、酸化チタ

ン、硫酸パリウム、炭酸カルシウム、非感光性コロイド 銀等を含有しても良い。

【0094】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いる支持体としては、どのような材質を用いてもよく、ポリエチレンやポリエチレンテレフタレートで被覆した紙、天然パルプや合成パルプからなる紙支持体、塩化ビニルシート、白色顔料を含有してもよいポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート支持体、バライタ紙などを用いることができる。中でも、原紙の両面に耐水性樹脂被覆層を有する支持体が好ましい。耐水性樹脂としてはポリエチレンやポリエチレンテレフタレートまたはそれらのコポリマーが好ましい。

【0095】本発明の第7の発明においては25~10 0μmのポリエチレンでラミネート処理を施された原紙 支持体を用いる。

【0096】支持体に用いられる白色顔料としては、無機及び/または有機の白色顔料を用いることができ、好ましくは無機の白色顔料が用いられる。例えば硫酸バリウム等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、微粉ケイ酸、合成ケイ酸 20塩等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等があげられる。白色顔料は好ましくは硫酸バリウム、酸化チタンである。

【0097】支持体の表面の耐水性樹脂層中に含有される白色顔料の量は、鮮鋭性を改良するうえで13重量%以上が好ましく、さらには15重量%が好ましい。

【0098】本発明に係る紙支持体の耐水性樹脂層中の白色顔料の分散度は、特開平2-28640号に記載の方法で測定することができる。この方法で測定したとき 30 に、白色顔料の分散度が前記公報に記載の変動係数として0.20以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましい。

【0099】また支持体の中心面平均粗さ(SRa)の値が0.15μm以下、さらには0.12μm以下であるほうが光沢性がよいという効果が得られより好ましい。また反射支持体の白色顔料含有耐水性樹脂中や塗布された親水性コロイド層中に処理後の白地部の分光反射 濃度バランスを調整し白色性を改良するため群青、油溶性染料等の微量の青味付剤や赤味付剤を添加する事が好 40ましい。

【0100】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火炎処理等を施した後、直接またはゼラチン等の下塗層(支持体表面の接着性、帯電防止性、寸度安定性、耐摩擦性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性及び/またはその他の特性を向上するための1または2以上の下塗層)を介して塗布されていてもよい。特に支持体に直接塗布する場合には、真空中でAC高電圧をかけることによって得られたブラズマの理する

等の方法により支持体表面に硬膜剤反応基を生じさせる 処理を行うことで支持体とハロゲン化銀乳剤層の接着性 を向上させると良い。

32

【0101】本発明の第5の発明は、表面プラズマ処理を施された支持体を用いる。

【0102】本発明の第6の発明は、 $20 \mu$ m以上500 $\mu$ m以下の厚さのゼラチン下引き処理を施された支持体を用いる。

【0103】ハロゲン化銀乳剤を用いた写真感光材料の 塗布に際して、塗布性を向上させるために増粘剤を用い てもよい。塗布法としては2種以上の層を同時に塗布す ることの出来るエクストルージョンコーティング及びカ ーテンコーティングが特に有用である。

【0104】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を用いて、写真画像を形成するには、ネガ上に記録された画像を、プリントしようとするハロゲン化銀写真感光材料上に光学的に結像させて焼き付けてもよいし、画像を一旦デジタル情報に変換した後その画像をCRT (陰極線管)上に結像させ、この像をブリントしようとするハロゲン化銀写真感光材料上に結像させて焼き付けてもよいし、デジタル情報に基づいてレーザー光の強度を変化させて走査することによって焼き付けてもよい。

【0105】本発明の第9の発明は、1画素当たりの露 光時間が10<sup>-1</sup>秒以下である走査露光により焼き付け る。

【0106】本発明は現像主葉を感光材料中に内蔵していない感光材料に適用するこのが好ましく、特に直接鑑賞用の画像を形成する感光材料に適用する事が好ましい。例えばカラーペーパー、カラー反転ペーパー、ボジ画像を形成する感光材料、ディスプレイ用感光材料、カラーブルーフ用感光材料を挙げる事ができる。特に反射支持体を有する感光材料に適用する事が好ましい。

【0107】本発明において用いられる芳香族一級アミン現像主薬としては、公知の化合物を用いることができる。これらの化合物の例として下記の化合物を挙げることができる。

【0108】CD-1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン

CD-2) 2-アミノ-5-ジェチルアミノトルエン

CD-3) 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン

CD-7)  $N-(2-P \le J-5-9 \le J+J+1 \le J+1 \le J$ 

よって得られたブラズマ中で支持体をブラズマ処理する 50 CD-8) N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミ

ン

CD-9) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン

CD-11)  $4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-( <math>\gamma-$  +

本発明においては、発色現像液を任意のpH域で使用できるが、迅速処理の観点からpH9.5~13.0であることが好ましく、より好ましくはpH9.8~12.0の範囲で用いられる。

【0109】本発明の発色現像の処理温度は35℃以上、70℃以下が好ましい。温度が高いほど短時間の処理が可能であり好ましいが、処理液の安定性からはあまり高くない方が好ましく、37℃以上60℃以下で処理することが好ましい。

【0110】発色現像時間は、従来一般には3分30秒程度で行われているが、本発明では40秒以内が好ましく、さらに25秒以内の範囲で行うことがさらに好ましい。発色現像時間を更に短縮するためには、発色現像前20に露光済みの感光材料を予め加温しても良い。

【0111】本発明の第10の発明は、発色現像時間を 30秒以下で処理する。

【0112】本発明の第13の発明は、露光後のハロゲン化銀写真感光材料を発色現像前に40℃以上60℃以下まで加温した後に発色現像処理を施す。

【0113】発色現像液には、前記の発色現像主薬に加えて、既知の現像液成分化合物を添加することが出来る。通常、pH緩衝作用を有するアルカリ剤、塩化物イオン、ベンゾトリアゾール類等の現像抑制剤、保恒剤、キレート剤などが用いられる。

【0114】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、発色現像後、漂白処理及び定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に行なってもよい。定着処理の後は、通常は水洗処理が行なわれる。また、水洗処理の代替として、安定化処理を行なってもよい。本発明のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いる現像処理装置としては、処理槽に配置されたローラーに感光材料をはさんで搬送するローラートランスポートタイプであっても、ベルトに感光材料を固定して搬送するエンドレスベルト40方式であってもよいが、処理液の使用量を極めて少ない特定量にコントロールするためには、処理槽をスリット状に形成して、この処理槽に処理液を供給するとともに感光材料を搬送する方式や処理液を噴霧状にするスプレー方式、処理液を感光材料に直接または間接的に塗り付け塗布または気相を介した塗布する塗布形式を用いると

よい。これらの他に、処理液を含浸させた担体との接触によるウエップ方式、粘性処理液による方式なども用いることができる。大量に処理する場合には、自動現像機を用いてランニング処理されるのが通常であるが、この際、補充液の補充量は少ない程好ましく、環境適性等より最も好ましい処理形態は、補充方法として錠剤の形態で処理剤を添加することであり、公開技報94-16935に記載の方法が最も好ましい。

【0115】本発明の第11の発明は、ハロゲン化銀写 真感光材料に処理液を塗布することによって発色現像処理を行う。

【0116】本発明の第12の発明は、発色現像浴槽の厚さがハロゲン化銀写真感光材料の厚さの100倍以下である処理装置を用いて発色現像処理を行う。

[0117]

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本 発明の実施態様はこれらに限定されない。

【0118】(実施例1)坪量180g/m²の紙バルブの両面に高密度ポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。但し、乳剤層を塗布する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを15重量%の含有量で分散して含む溶融ポリエチレンをラミネートし、反射支持体を作製した。この反射支持体をコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗層を設け、さらに以下に示す構成の各層を塗設し、ハロゲン化銀写真感光材料101を作製した。塗布液は下記のごとく調製した。

【0119】第1層塗布液

イエローカプラー(EXY-1)23.4g、色素画像安定化剤(ST-5)3.34g、高沸点有機溶媒(D30 BP)3.55gに酢酸エチル60mlを加え溶解し、この溶液を20%界面活性剤(SU-1)7mlを含有する10%ゼラチン水溶液220mlに超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散させてイエローカプラー分散液を作製した。この分散液を下記条件にて作製した青感性ハロゲン化銀乳剤と混合し第1層塗布液を調製した。

【0120】第2層〜第7層塗布液も上記第1層塗布液 と同様に表1および表2の塗布量になるように各塗布液 を調製した。

【0121】又、硬膜剤として(H-1)、(H-2) を添加した。塗布助剤としては、界面活性剤(SU-2)、(SU-3)を添加し、表面張力を調整した。また各層にF-1を全量が $0.04g/m^2$ となるように添加した。

[0122]

【表1】

層	構成	添加量 (g/e <sup>2</sup> )
第7層	ゼラチン	1.00
(保護層)	DIDP	0.002
	DBP	0.002
	二酸化珪素	0.003
第6層	ゼラチン	0.40
(紫外線	AI-1	0.01
吸収層)	紫外線吸収剤(UV-1)	0.12
i	紫外線吸収剤(UV-2)	0.04
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.16
1	ステイン防止剤(HQ-5)	0.04
	PVP	0.03
第5層	ゼラチン	1.30
(赤感層)	赤感性塩臭化銀乳剤(Em-R)	0.21
	シアンカブラー(C-1)	0.25
l	シアンカブラー(C-2)	0.08
]	色素画像安定化剤(ST-1)	0.10
	ステイン防止剤(HQ-1)	0.004
	DBP	0.10
	DOP	0.20

[0123]

\*20\*【表2】

<b>75</b>	機成	添加量
735		(g/m²)
第4層	ゼラチン	0.94
(紫外線	紫外線吸収剤(UY-1)	0.28
吸収層)	紫外線吸収剤(UY-2)	0.09
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.38
	AI-1	0.02
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.10
第3層	ゼラチン	1.30
(緑感層)	A1-2	0.01
	緑感性塩臭化銀乳剤(Em-G)	0.14
	マゼンタカブラー(N-1)	0.20
	色素面像安定化剂(ST-3)	0.20
1	色素画像安定化剂(ST-4)	0.17
Ĺ	DIDP	0.13
	DBP	0.13
第2層	ゼラチン	1.20
(中間層)	AI-3	.0.01
ì	ステイン防止剤(HQ-2)	0.03
l .	ステイン防止剤(HQ-3)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-4)	0.05
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.23
	DIDP	0.04
	DBP	0.02
	蛍光增白剤(¥-1)	0.10
第1層	ゼラチン	1.20
(青感層)	青感性塩臭化銀乳剤(Em-B)	0.26
	イエローカプラー(EXY-1)	0.70
	色素画像安定化剤(ST-5)	0.10
	DBP	0.16
支持体	ポリエテレンラミネート紙(微量の着色)	(含有)

ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して示した。

\*HQ-2:2.5-ジ-sec-ドデシルハイドロキノ

HQ-3:2, 5-9-sec-7+9

HQ-5:2, 5-ジ[(1, 1-ジメチル-4-ヘキ

シルオキシカルボニル) ブチル] ハイドロキノン

SU-3:スルホ琥珀酸ジ(2, 2, 3, 3, 4, 4,

5,5-オクタフルオロペンチル)・ナトリウム塩

DBP : ジブチルフタレート

DOP : ジオクチルフタレート DIDP: ジーi-デシルフタレート

PVP : ポリビニルピロリドン

H-1: テトラキス (ビニルスルホニルメチル) メタ

ン

リアジン・ナトリウム

10 【化12】

ン

キノン

[0125]

デシルハイドロキノン

HQ-1:2, 5-ジ-t-オクチルハイドロキノン \*

EXY-1 (CH3)3C-CO--CHCONH NHCOC<sub>17</sub>H<sub>36</sub>

M-1

C-1

C-2

[0126] 【化13】

39

ST - 1  $C_4H_9(1)$   $C_5H_{11}(1)$ 

ST-3

$$UV-2$$

$$V = C_dH_0(t)$$

ST-4

$$CH_3$$
 $C_4H_0(1)$ 
 $C_3H_7$ 
 $CH_3$ 
 $C_4H_0(1)$ 
 $C_3H_7$ 
 $CH_3$ 

ST-5(色素画像安定化剂)

20 [0128] [4:15]

[0127]

## AJ-3

## F-1

【0129】(青感性ハロゲン化銀乳剤の調製)40℃ に保温した2%ゼラチン水溶液1リットル中に下記(A 液)及び(B液)をpAg=7.3、pH=3.0に制 御しつつ30分かけて同時添加し、更に下記(C液)及 び(D液)をpAg=8.0、pH=5.5に制御しつ\* (A液)

\*つ180分かけて同時添加した。この時、pAgの制御は特開昭59-45437号記載の方法により行い、pHの制御は硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。

## [0130]

塩化ナトリウム	3.42g
臭化カリウム	0.03g
水を加えて	200ml
(B液)	
硝酸銀	1 0 g
水を加えて	200ml
(C液)	
塩化ナトリウム	102.7g
K <sub>2</sub> IrCl <sub>5</sub>	4×10 <sup>-8</sup> モル/モルAg
K.Fe (CN) 6	2×10 <sup>-5</sup> モル/モルAg
臭化カリウム	1. 0 g
水を加えて	600ml
(D液)	
硝酸銀	3 0 0 g

#### 水を加えて

添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液 と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行っ た後、ゼラチン水溶液と混合して平均粒径0、71μ m、粒径分布の変動係数0.07、塩化銀含有率99. 5モル%の単分散立方体乳剤EMP-1を得た。次に (A液) と (B液) の添加時間および (C液) と (D 液)の添加時間を変更した以外はEMP-1と同様にし て平均粒径0.64μm、粒径分布の変動係数0.0 \*

チオ硫酸ナトリウム

#### 塩化金酸

安定剤 STAB-1 安定剤 STAB-2安定剤 STAB-3増感色素 BS-1 増感色素 BS-2

(緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製) (A液)と(B液) の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更す る以外はEMP-1と同様にして平均粒径0.40μ 散立方体乳剤EMP-2を得た。次に平均粒径0.50 μm、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5%の単 分散立方体乳剤EMP-2Bを得た。

チオ硫酸ナトリウム

塩化金酸

安定剤 STAB-1安定剤 STAB-2安定剤 STAB-3

増感色素 GS-1

(赤感性ハロゲン化銀乳剤の調製) (A液)と(B液) の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更す る以外はEMP-1と同様にして平均粒径0.40μ 皿、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5%の単分 散立方体乳剤EMP-3を得た。また平均粒径0.38 μm、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5%の単 分散立方体乳剤EMP-3Bを得た。

600ml \* 7、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤E

【0131】上記EMP-1に対し、下記化合物を用い 60℃にて最適に化学増感を行った。またEMP-1B に対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたE MP-1とEMP-1Bを銀量で1:1の割合で混合 し、青感性ハロゲン化銀乳剤(Em-B)を得た。

[0132]

MP-1Bを得た。

O. 8mg/モルAgX

0.5mg/モルAgX

3×10-4モル/モルAgX

3×10<sup>-4</sup>モル/モルAgX 3×10<sup>-4</sup> モル/モルAgX

4×10-4モル/モルAgX

1×10-4モル/モルAgX

※【0133】上記EMP-2に対し、下記化合物を用い 55℃にて最適に化学増感を行った。またEMP-2B に対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたE m、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5%の単分 20 MP-2とEMP-2Bを銀量で1:1の割合で混合 し、緑感性ハロゲン化銀乳剤(Em-G)を得た。 [0134]

1.5mg/モルAgX

1. Omg/モルAgX

3×10<sup>-4</sup>モル/モルAgX

3×10-1モル/モルAgX

3×10-4モル/モルAgX

4×10-4モル/モルAgX

30★【0135】上記EMP-3に対し、下記化合物を用い 60℃にて最適に化学増感を行った。またEMP-3B に対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたE MP-3とEMP-3Bを銀量で1:1の割合で混合し 赤感性ハロゲン化銀乳剤(Em-R)を得た。

[0136]

チオ硫酸ナトリウム

增感色素 RS-2

塩化金酸 安定剤 STAB-1STAB-2安定剤 安定剤 STAB-3増感色素 RS-1

1.8mg/モルAgX 2. Omg/モルAgX 3×10<sup>-4</sup> ← ル/ ← ルAgX

3×10-4モル/モルAgX

3×10-4モル/モルAgX 1×10-4モル/モルAgX

1×10-4モル/モルAgX

ゾール

STAB-2:1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

STAB-3:1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾー

また赤感光性ハロゲン化銀乳剤には、SS-1をハロゲ [0137] ン化銀1モル当り2. 0×10-3添加した。 50 【化16】

45 B8-1

[0138] (化17)

SS-1

\*【0139】このようにして作製した試料を常法により 光楔露光した後、下記現像処理工程Aにより現像処理を 行った。

(0140)

## [現像処理工程A]

処理工程	処理温度	時間	補充量
発色現像	38.0±0.3℃	45秒	80ml
漂白定着	35. 0±0. 5℃	45秒	120ml
安定化	30~34℃	60秒	150ml
乾燥	60~80°C	30秒	

\*

現像処理液の組成を下記に示す。

※ ※【0141】

発色現像液タンク液及び補充液	タンク液	補充液
純水	800m1	800ml
トリエチレンジアミン	2 g	3 g
ジエチレングリコール	1 0 g	10g
臭化カリウム	0.01g	_

47			48
塩化カリウム	3.5g		_
亜硫酸カリウム	0.25g	Ο.	5 g
Ν-エチル-Ν- (β-メタンスルホン	アミドエチル)		
- 3 - メチル - 4 - アミノアニリン硫酸	塩 6.0g	10.	0 g
N. N-ジエチルヒドロキシルアミン	6.8g	6.	0 g
トリエタノールアミン	10.0g	10.	0 g
ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウ	A 2.0g	2.	0 g
蛍光増白剤(4, 4′-ジアミノスチル	ベンジスルホン酸誘	<b>夢体)</b>	
	2.0g	2.	5 g
炭酸カリウム	30 g	3	0 g

水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=1 \* 【0142】

0.10に、補充液はpH=10.60に調整する。 \*

#### 漂白定着液タンク液及び補充液

ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩65gジエチレントリアミン五酢酸3gチオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)100ml2-アミノー5ーメルカプトー1、3、4ーチアジアゾール2、0g亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)27、5ml

水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷 ※【0143】 酢酸でpH=5.0に調整する。 ※20

安定化液タンク液及び補充液

0 - フェニルフェノール 1. 0 g 5-クロロー2-メチルー4-イソチアゾリンー3-オン 0.02g2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン 0.02g ジエチレングリコール 1.0g **蛍光増白剤(チノパールSFP)** 2. 0g 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 1.8g 塩化ビスマス(45%水溶液) 0.65g 硫酸マグネシウム・7水塩 0.2g PVP1. 0 g アンモニア水 (水酸化アンモニウム25%水溶液) 2. 5 g ニトリロ三酢酸三ナトリウム 1.5g

水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又はアンモニア水でpH=7. 5に調整する。

【0144】第1層の添加剤、感光材料中の総ゼラチン 量、第0層のあり、なしおよび第2~7層の油溶性成分 の屈折率を表3に示すように入れ替え、試料102~1 19を作製した。

【0145】得られた発色試料の発色性(最大発色濃度)、迅速処理適性、生試料保存性(色濁り、カブリ)を以下のように測定した。

【0146】〈発色性〉作製した各ハロゲン化銀写真感 光材料試料を常法により光楔露光した後、上記現像処理 工程Aにより発色現像処理を行った。得られた各発色現 像済試料をPDA-65濃度計(コニカ(株)製)を用 いて、青感性乳剤層の最大発色濃度(Dmax)を測定 した。

【0147】 (迅速処理適性)上記現像処理工程Aと、製)で反射濃度測定を行い、情現像処理工程Aの発色現像、漂白定着、安定化各工程の 1.5の点における緑色濃度(時間を半分にした現像処理工程Bで試料を処理し、得ら 50 【0151】~カブリの評価~

れた試料をPDA-65濃度計 (コニカ (株) 製) にて 青色光にて反射濃度測定を行い、各々の階調 (特性曲線 の濃度0.80と1.80の2点を結ぶ直線の傾きを ( $\gamma$ )を用いる)を求めた。

【0148】迅速処理適性については、以下の式で求めた。

【0149】迅速処理適性= γB (現像処理工程Bでの40 階調) / γA (現像処理工程Aでの階調) この値が1に近いほど迅速処理適性に優れる。

【0150】(生試料保存性)

~色濁りの評価~

ウエッジサイズの試料を、50℃80%RH条件下で3日間保存し出てきた試料を20℃50%RHに保った後、青色光で光楔露光し、上記現像処理工程Aで処理した。得られた試料をPDA-65濃度計(コニカ(株)製)で反射濃度測定を行い、青色光による反射濃度が1.5の点における緑色濃度(DG)を測定した。

ウエッジサイズの試料を、55℃40%RH条件下と冷蔵庫で1週間保存して出てきた試料を20℃50%RH に保った後に、未露光のまま上記現像処理工程Aで処理し、PDA-65濃度計(コニカ(株)製)にて青色光にて反射濃度測定を行い、冷蔵庫保存品の濃度をDmin0、55℃40%RH保存品の濃度をDminとし、\*

\*以下の式で保存カブリ (ΔDmin) を求めた。 【0152】ΔDmin=Dmin-Dmin0 結果を表3に示す。

[0153]

【表3】

Ħ	第一層の	第一階の 添加	感光材料中 輸化 352量	第一層の 総油溶性	第0届	第2~第7層の 油溶成分配折率(t)		杂色性	迅速処理	生賦料	保存性	40 44
料	1ID-カプラー	一般式1 (量)	(g/e²)	成分量#} (g/m²)	の有無	最大の層 の <b>風折</b> 事	量小の層 の無折率	Daax	γB/γA	色編り	カブリ	
101	EX7-1		7.5	0.96	なし	1.63	1.45	2.17	0.63	0.07	0.10	比較
02	EXY-1		7.5	0.80	なし	1.63	1.45	2.15	0.54	0.03	0.08	比較
03	EXY-1		6.8	0.96	なし	1.63	1.45	2,19	0.64	0.12	0.14	比較
04	EXY-1		5.8	0.80	なし	1.63	1.45	2.18	0.58	0.11	0.17	比地
05	EXY-1	]-3(5×10 <sup>-3</sup> €A/Ag €B)	6.8	0.80	なし	1.63	1.48	2.22	0.72	0.02	0.02	競求項1 の発明
06	EXY-1	1-8(5×10 <sup>-3</sup> tl/kg tl)	6.8	0.80	αL	1.63	1.45	2.24	0.70	0.02	0.01	講求項 の発明
07	E <b>XV</b> -1	I-8(1×10 <sup>-4</sup> El/Ag El)	6.8	0.80	なし	1.63	1.46	2.25	0.71	0.03	0.03	開東リ の発達
08	EXY-1	1-8(5×10 <sup>-3</sup> tl/Ag tl)	7.5	0.96	なし	1.63	1.46	2.16	0.62	0.02	0.04	<b>进</b> 1
09	Y-10		7.5	0.95	なし	1.63	1.46	2.20	0.70	0.06	0.11	比(
10	Y-10	-	6.8	0.76	なし	1.63	1.46	2.27	0.75	0.01	0.03	調味の発生
11	Y-10	I-8(5×10 <sup>-3</sup> H/Ag H)	6.8	0.76	なし	1.63	1.46	2.24	0.72	0.02	0.00	請求項 の発
12	Y-23	_	6.8	0.80	なし	1.63	1.46	2.26	0.73	0.02	0.03	調達リ の発
13	EXY-1		7.5	0.96	あり	1.63	1.46	2.19	0.62	0.04	0.01	比(
14	EXY-1	<u>-</u>	6.8	0.80	8	1.63	1.46	2.23	0.72	0.03	0.01	請求項 の発
15	EXY-1	-	5.B	0.80	なし	1.55	1.45	2.19	0.68	0.04	0.07	比(
6	EXY-1	-	6.8	0.80	なし	1.63	1.51	2.18	0.66	0.05	0.06	此
7	EXY-1	_	6.8	0.89	なし	1.55	1.51	2.24	0.73	0.03	0.03	請求习 の発
19	EXY-1	_	7.5	0.96	なし	1.55	1.51	2.21	0.65	0.05	0.08	比(

\*)第一層の能油溶性成分: (ID-97 ラー、色素画像安定化剤(ST-1/ST-2/ST-5)、ステイン防止剤(ID-1)、化合物 A 及び高沸点有機溶媒(DBP)の総量 \*\*)油溶性成分屈折率は、高周折率化合物(BY-3:1.57)及び低風折率化合物(DBP:1.48)を添加することによって需要した

【0154】以上の結果より、本発明は比較に対して優 ※【0155】(実施例2)実施例1において、下記のよれているととがわかる。尚、実施例1は請求項1~4 お 30 うに変更した処理を行った。 よび8に対する実施例である。 ※ 【0156】

## [現像処理工程C]

処理工程	処理温度	時間	補充量
発色現像	38.0±0.3℃	22秒	8 1 m 1
漂白定着	35. 0±0. 5℃	22秒	54 m l
安定化	30~34℃	25秒	150ml
乾燥	60~80℃	30秒	

#### 現像処理液の組成を下記に示す。

**★** ★ [0157]

	11511		
発色現像液タンク液及び補充液	タンク液	補充液	
純水	800m1	800m	1
ジエチレングリコール	10 g	10	g
臭化カリウム	0.01g	_	
塩化カリウム	3.5g	-	
亜硫酸カリウム	0.25g	0.5	g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンア	ミドエチル)		
- 3 - メチル - 4 - アミノアニリン硫酸塩	6.5g	10.5	g
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	3.5g	6.0	g
N, N-ビス (2-スルホエチル) ヒドロ:	キシアミン		
	3.5g	6.0	g
トリエタノールアミン	10.0g	10.01	g

ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム 2. 0 g 2. 0g

蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)

2. 0 g

2.5g

炭酸カリウム

30g

30g

水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=1 \*【0158】

0.10に、補充液はpH=10.60に調整する。

漂白定着液タンク液及び補充液

タンク液

補充液

ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩

100g

50g

ジエチレントリアミン五酢酸

3 g

3 g

チオ硫酸アンモニウム (70%水溶液) 200ml

100m1

2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール

2. 0 g 50ml

1.0g

亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)

25 m l

水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷 ※5に調整する。 酢酸でタンク液はpH=7.0に、補充液はpH=6.※ [0159]

#### 安定化液タンク液及び補充液

0-フェニルフェノール 1. 0 g 5-クロロー2-メチルー4-イソチアゾリン-3-オン 0.02g 2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン 0.02gジエチレングリコール 1. 0g **蛍光増白剤(チノパールSFP)** 2. 0g 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸 1.8g PVP1. 0 g アンモニア水 (水酸化アンモニウム25%水溶液) 2. 5 g エチレンジアミン四酢酸 1. 0 g 亜硫酸アンモニウム(40%水溶液) 10m1

水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又はアンモニア 水でpH=7.5に調整する。

★【0161】実施例1と同様に発色性と生試料保存性を 評価し、表4に示すように本発明の効果が得られること

【0160】実施例1で使用した比較試料101を、表 30 を確認した。尚、実施例2は請求項10に対する実施例 4に示すように感光材料中の総ゼラチン量と第1層中の 総油溶性成分量を変更した以外は同様な試料201~2 06を作製した。

[0162]

である。

【表4】

	感光材料中	第一層の		20.01.41	生試料	保存性	
試料	総ゼラチン量 (g/m²)	給油溶性成分量 (g/m²)	処理工程	発色性 Deax	色濁り	カプリ	備考
201	7.5	0.96	A	2.17	0.07	0.10	比 較
202	7.5	0.96	С	2.11	0.10	0.12	比較
203	7.5	0.80	С	2.05	0.05	0.06	比 較
204	6.8	0.96	С	2.01	0.12	0.15	比 較
205	6.8	0.80	С	2.21	0.03	0.03	実施例 10 の発明
206	6.8	0.76	С	2.19	0.01	0.02	実施例 10 の発明

【0163】(実施例3)実施例1で使用した比較試料 101を、表5に示すように第1層の添加剤、感光材料 中のゼラチンの量、および支持体を変更した以外は同様 な試料301~308を作製した。

【0164】実施例1と同様に発色性、生試料保存性の 評価を行った。また、以下に示す方法で圧力カブリ耐性 の評価を行った。

【0165】 (圧力カブリ耐性) ウエッジサイズの試料 50 【表5】

を連続加重式引掻強度試験器 (ヘイドン) 18型 (新東 科学株式会社製) に規定の方法により試料をセットし て、試料面に一定加重を加えたのち前記現像処理工程A にて処理した。処理後の試料を目視で圧力カブリを評価 した。

【0166】結果を表5に示す。

[0167]

試料	感光材料中 総ゼラチン量 (g/m²)	第一層の 総油溶性成分量 (g/n <sup>2</sup> )	支持体#)	発色性 Deax	生試料保存性				
					色濁り	カブリ	圧力カプリ	循	考
301	7.5	0.96	Α	2,17	0.07	0.10	×	比	較
302	7.5	0.96	В	2.14	0.08	0.08	0	比	較
303	7.5	0.96	С	2.16	0.08	0.09	0	比	較
304	7.5	0.96	D	2.15	0.09	0.09	Δ	比	較
305	6.8	0.80	A	2.18	0.11	0.17	×	比	較
306	6.8	0.80	В	2.21	0.04	0.00	0	請求項	6の発明
307	6.8	0.80	С	2.22	0.03	0.01	0	請求項	7の発明
308	6.8	0.80	D	2.21	0.04	0.02	0	請求項	5の発明

\*) 支持体 A: 紙パルブの両面に厚さ 15 ミクロンの富密度ボツエテレンをラミネートし、更に乳剤層を塗設する側に 10 ミクロンの 厚さのピラチン下引き層を設けた支持体

支持体 B:支持体 A のゼラチン下引き層を 200 ミクロンの厚さに変更した支持体

支持体 C:支持体 A の高密度# リエチレンの厚さを 35 ミクロンに変更した支持体

支持体 D:紙パルプの両面に厚さ 35 ミクロンの高密度ポリエチレンをラミネートし、更に真空中で AC 高電圧をかける ことにより得られたプラス゚マ中で表面処理した支持体

【0168】以上の結果より、本発明は比較に対して優 れていることがわかる。尚、実施例3は請求項5~7に 対する実施例である。

【0169】(実施例4)実施例1で使用した試料10 1を、表6に示すように、感光材料中の総ゼラチン量と 第1層中の総油溶性成分量を変更した以外は同様な試料 401~405を作製し、以下の露光装置にて楔型露光 を施した後、実施例1と同様の処理を行った。

【0170】(露光装置)露光の光源はヘリウム・カド ミウムレーザー(約442nm)を用意し、感光材料を\*

\* 搬送しながらポリゴンミラーにより走査した光で露光す る光学系を組み立てた。この装置での主走査速度は16 Om/秒でビーム系は約80μmであり、1画素当たり 20 の露光時間は5×10-3秒であった。

【0171】実施例1と同様の方法により発色性、迅速 処理適性、生試料保存性(色濁り、カブリ)を評価し、 得られた結果を表6に示す。

[0172]

【表6】

	感光材料中	ラチン量 総油溶性成分量	発色性 Deax	迅速処理遺性 γ8/γA	生試料保存性		
試料	総ゼラチン量 (g/m²)				色濁り	カブリ	備考
401	7.5	0.96	2.15	0.60	0.09	0.10	比較
402	6.8	0.96	2.18	0.62	0.12	0.15	比較
403	7.5	0.80	2.13	0.55	0.08	0.09	比較
404	6.8	0.80	2.25	0.79	0.03	0.03	請求項9の発明
405	6.8	0.76	2.24	0.80	0.01	0.02	請求項9の発明

【0173】以上の結果より、本発明は比較に対して優 40%性、生試料保存性(色濁り、カブリ)を評価した。 れていることがわかる。尚、実施例4は請求項9に対す る実施例である。

【0174】(実施例5)実施例1で使用した試料10 1を、表7に示すように青感性乳剤層の油溶性成分とゼ ラチンの比率を変化させた以外は同様な試料501~5 09を作製した。これらの試料に対し、常法により青色 光にて光楔露光を施した後、前記現像処理工程Aおよび Cと、以下に示す現像処理工程D~Fにより処理を行っ た。得られた試料を実施例1と同様の方法により発色 ※

処理工程

処理温度

【0175】 [現像処理工程D] 感光材料を処理前に4 O℃に加温すること以外は、前記現像処理工程Cと同一 の処方と処理方法で処理を施した。

【0176】 [現像処理工程E] 処理装置の処理空間断 面の厚さは、約2.5mmであり、処理空間内の処理溶 液量は、このシステムで使用される処理溶液の全体積の 約60%となるように設計された処理システムを用い て、以下の処理工程を施した。

[0177]

時間

補充量

500ml

```
55
           発色現像
                  42. 0±0. 3℃
                                  7秒
                                          65ml
           漂白定着
                  38. 0±0. 5℃
                                  7秒
                                         60ml
           安定化
                      30~34℃
                                 16秒
                                         120ml
           乾燥
                      60~80℃
                                 15秒
現像処理液の組成を下記に示す。
                            * * [0178]
          発色現像液タンク液及び補充液
                                  タンク液
                                            補充液
                                  800m1
           紘水
                                           800m1
           ジエチレングリコール
                                    1 5 g
                                             15g
           臭化カリウム
                                  0.02g
                                         0.008g
           塩化カリウム
                                     3 g
                                            0.3g
                              5. 0×10'モル 7. 0×10'モル
           亜硫酸カリウム
           N-x+u-N-(\beta-x+y)
           -3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩
                                  8. 0 g
                                          15.0g
           N. N-ビス(2-スルホエチル)ヒドロキシアミン
                                   6. 0 g
                                            6. 0g
           ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム
                                   5. 0g
                                            7.5g
           p-トルエンスルホン酸ナトリウム
                                  15.0g
                                           15.0g
           炭酸カリウム
                                    33g
                                             30g
水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=1
                            ※[0179]
0.10に、補充液はpH=10.40に調整する。
                           ※20
          漂白定着液タンク液及び補充液
                                  タンク液
                                           補充液
           エチレンジアミンジコハク酸第二鉄アンモニウム塩
                                         0.32モル
                                  0.20モル
           エチレンジアミンジコハク酸
                                  0.02モル 0.032モル
           チオ硫酸アンモニウム
                                  0.65モル
                                          1.04モル
           亜硫酸アンモニウム
                                  0.12モル 0.192モル
水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷
                              ★0に調整する。
酢酸でタンク液はpH=6.0に、補充液はpH=5.★
                               [0180]
          安定化液タンク液及び補充液
           o-フェニルフェノール
                                            0. lg
           蛍光増白剤 (チノパールSFP)
                                            1. 0 g
           Z n S O_4 \cdot 7 H_2 O
                                            0. lg
           1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸(60%水溶液)
                                            3. 0g
           エチレンジアミン四酢酸
                                            1.5g
           亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)
                                          5. 0 m l
水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又はアンモニア
                             ☆料の乳剤面に供給する方法で発色現像工程を施した。第
水でpH=7.8に調整する。
                               1の構成液の供給後、0.5秒後に第2の構成液が供給
【0181】 [現像処理工程F] 処理装置としては、塗
                               される。
布現像方式の装置を用い、処理装置の加熱手段により加 40 【0182】上記発色現像工程を含めた処理工程を以下
熱された感光材料の乳剤面に第1の構成液(a)を供
                               に示す。
給、引き続き、第2の構成液(b)を同様にして感光材☆
                               [0183]
           処理工程
                    処理温度
                                時間
                                         補充量
           発色現像
                       80℃
                                 7秒
                                         40 m l
           漂白定着 38.0±0.5℃
                                 7秒
                                         60ml
           安定化
                    30~34℃
                                16秒
                                        120m1
           乾燥
                    60~80℃
                                15秒
現像処理液の組成を以下に示す。
                              ♦ [0184]
          発色現像液:第1の構成液(a)
```

純水

(30)

特開2000-122209

57

亜硫酸ナトリウム

ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム

p-トルエンスルホン酸

Ν-エチル-Ν- (β-メタンスルホンアミドエチル)

-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩

\* [0185]

43.0g

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムまたは50 %硫酸を用いてpH2.0に調整する。

発色現像液:第2の構成液(b)

純水

塩化カリウム ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム

炭酸カリウム

p-トルエンスルホン酸

500m1 10.0g

58

1. 0g

3. 0g

20.0g

3. 0g

82. 0g 15.0g

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムまたは50

※【0187】評価した結果を表7に示す。

[0188]

【0186】漂白定着·安定化工程[現像処理工程E]

%硫酸を用いてpH13.5に調整する。

と同じ。

【表7】

試料	第一層の	ha TE T 40	発色性 Dasax	生試料保存性		/m _m
	(油溶性成分/t゚ラチン)	处理工程		色濁り	カブリ	備考
501	0.79	Α	2.17	0.07	0.10	上 較
502	0.79	D	2.22	0.15	0.12	比較
503	0.79	E	2.19	0.12	0.11	比較
504	0.79	F	2.19	0.14	0.12	比較
505	0.67	Α	2.18	0.04	0.07	比較
506	0.67	D	2.26	0.02	0.03	請求項 13 の発明
507	0.67	E	2.24	0.02	0.02	請求項 12 の発明
508	0.67	F	2.25	0.02	0.03	請求項 11 の発明
509	0.63	F	2.23	0.01	0.01	請求項 11 の発明

Ж

【0189】以上の結果より、本発明は比較に対して優 れていることがわかる。尚、実施例5は請求項11~1 3に対する実施例である。

【0190】(実施例6)プリンタープロセッサーとし てコニカ(株)製QDP-1500A、処理ケミカルと してコニカECOJET-HQA-Bを使用し、プロセ ス名CPK-HQA-1に従ってランニング処理した以★

- ★外は、実施例1と同様に発色性と生試料保存性を試験し た。その結果、本発明の効果が得られた。
- 30 [0191]

【発明の効果】実施例で実証の如く、本発明によって生 試料の保存性に優れ、迅速な処理においても高画質が安 定して得られる直接観賞用のプリント材料に好適なハロ ゲン化銀写真感光材料および画像形成方法が得られた。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード (参考)

G03C 7/392

7/407

G03C

7/392 7/407

Fターム(参考) 2H016 AC00 AD00 AE00 AG02 BC00

BC04 BD00 BD01

2H023 AA00 CA14 CC05 CD13 DB00 FA02 FA04 FA08 FB00 FB01